

BÍRÁLAT

Kállay Mihály „Automatizált módszerek a kvantumkémiaiában” című MTA doktori értekezéséről.

Kállay Mihály „Automatizált módszerek a kvantumkémiaiában” című az MTA doktora cím elnyerésére benyújtott 132 oldalas (+ irodalomjegyzék) értekezése 7 fejezetből valamint egy rövid - a fejezetenként egy tézispontot tartalmazó - függelékből áll, és a szerző kvantumkémiai módszerek fejlesztésével foglalkozó munkáira épül. A kvantumkémia alkalmazása napjainkban a kémiai kutatások rutinszerűen használt eszközévé vált (ennek minden előnyével és hátrányával), ami a számítógépek fejlődése mellett a módszerek fejlesztésével foglalkozó kutatók munkájának köszönhető. Kállay Mihály a módszerfejlesztés nemzetközi szinten is kiemelkedően eredményes személyisége, amit a Nemzetközi Kvantumkémiai Akadémia (IAQMS) díja, vagy az elnyert ERC Starting Grant is igazol, és előljáróban kijelentem, hogy ezt a jelen dolgozat is messzemenően alátámasztja. A jelen dolgozatban leírt módszerfejlesztések célja kvantumkémiai módszerek teljesítőképességének a növelése, olyan megoldások keresése, melyek nagypontosságú eredményeket szolgáltatnak, lehetőleg a számítógép-igény minimális felhasználása mellett.

A jelölt által a dolgozatban leírt fejlesztések a kvantumkémiai módszerek képességeinek a határait tolják ki. Noha, mint maga a jelölt is állítja, ez nem jelenti – nem jelentheti – azt, hogy az általa kidolgozott módszerek a rutin számítások eszközévé válhatnak a gyakorló kémikusok számára, a számítási pontosság növelése még ha ma csak kis rendszerekre szolgáltat eredményeket több szempontból is nagy jelentőséggel bír. Egyrészt folyamatosan bizonyítja az elméleti módszerek alkalmazhatóságát, s a terület valamint a számítástechnika fejlődésével előbb-utóbb mód nyílhat valamelyest nagyobb rendszerek számítására, másrészt összehasonlítási „benchmark” adatokkal szolgálhat a kevésbé pontos számítások számára, lehetőséget teremtve a számítási módszerek hierarchiájából következően

valamely számítási módszer által szolgáltatott eredmény jóságának becslésére (ezt az elvet a jelölt is használja a dolgozatban).

Kállay Mihály munkáinak az alapja az az automatikus programozási technika, melyet maga dolgozott ki bonyolult egyenletek (ilyenek a magasan korrelált ab initio módszerek, s közöttük a dolgozatban általában szereplő nagy pontosságú coupled-cluster – röviden: CC - módszer) levezetésére, s a módszerek implementálására.

A fenti technikát felhasználva több multireferencia CC módszert is implementált, és vizsgálta ezek teljesítőképességét néhány kémiai rendszerre. Felhasználva vizsgálatának eredményeit az egyik módszer (SSMRCC) módosítására is javaslatot tett, s ezen változtatás a módszer hibáinak csökkenését hozta maga után néhány tesztszámítás bizonyossága szerint.

Kidolgozta az energia analitikus deriváltjainak (köztük a legfontosabb első illetve második deriváltaknak) meghatározására szóló implementációt a CC illetve a konfigurációs kölcsönhatás (CI) módszerekre, s az alapállapoton túl a gerjesztett állapotok legfontosabb jellemzőire (gerjesztési energia, átmeneti momentum, első deriváltak) is használható módszert adott.

Több technikát is használt a számítási igény számottevő csökkentésére, így perturbációs eljárásokat, melyek a CC elméletben szereplő egyes gerjesztések közelítését szolgálják, illetve a lokális CC közelítést, mely természetes pályákat felhasználva a „klaszter a molekulában” elvre épül. Mindezek a módszerek – mint azt termokémiai adatbázisok adataival való összevetésben megmutatja – megfelelően pontos eredményeket szolgáltatnak, s segítségükkel lehetővé válik a korábbiaknál nagyobb rendszerek pontos számítása is.

A relativisztikus korrelációs módszerek implementálásával a periódusos rendszer nehezebb elemeit tartalmazó rendszerek pontosabb leírásában is jelentős eredményt ért el.

Összességében megállapítható, hogy a jelölt a kvantumkémia számára legfontosabb területeken végzett úttörő munkát, kidolgozva nagy pontosságú módszereket, ezekkel

molekuláris tulajdonságok számítását alap és gerjesztett állapotban, továbbá nehéz atomokra is felhasználhatóan. Mindezekén túl kidolgozott olyan közelítő eljárásokat, melyek pontossága összemérhető a korábbi módszerekével, ám számítógépigényük jelentősen csökkent, lehetővé téve ezáltal a vizsgált rendszerek méretének növelését. Mindezen eredmények egy széles spektrumban számottevő előrelépést jelentenek, és mintegy egységes egészt alkotnak. Úgy gondolom, hogy amennyiben ez a dolgozat tézisszerűen lett volna megírva, akkor is megmutatta volna az MTA doktora címre pályázótól elvárható kvalitást: egy új tudományterület feltáró összefogott kutatásokról szóló beszámolót.

A dolgozatot – mely gondosan van összeállítva, és jó stílusban íródott – valamint a benne megfogalmazott eredményeket ismételten nagyra értékelve a következő felvetéseim vannak:

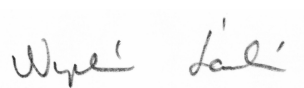
A dolgozatban eredményeit sok esetben akkor is a FCI eredményekhez hasonlítja, amennyiben kísérleti adatokkal (kötéshossz, rezgési spektrum, NMR árnyékolás) való összevetésre is lehetőség volna. Nyilvánvaló, hogy sok esetben (pl kötéstávolság) a direkt összehasonlítás félrevezető, mert a mért fizikai mennyiség nem feltétlenül egyezik meg pl a számításból eredeztethető „távolsággal”, avagy a harmonikus rezgési frekvenciák nem azonosíthatók a mért rezgési frekvenciákkal, mégis felmerül a kérdés, hogy miért nem szerepeltetett kísérleti adatokat a dolgozatban. (Érdekes módon az NMR árnyékolás számítását a víz kísérletileg meghatározott geometriáján végezte).

A jelölt tesztszámításai során általában a cc-PVDZ bázist használta. Ez a bázis nem túl nagy, bár nyilvánvaló, hogy a számításoknak ezen a bázison történő elvégzése így is nagyon sok számítógép-kapacitást kötött le. Kérdésem, hogy az eredmények pontosságára, a módszerek teljesítőképességének minősítésére vonatkozó megállapítások mennyiben lehetnek érvényesek nagyobb bázis használata esetén.

A jelölt megállapította a Be/H₂ rendszerre, hogy az SRMRCC módszer hibája akkor alacsonyabb, ha a Fermi-vákuumhoz tartozó determináns a domináns (39. oldal). Ezzel kapcsolatban felmerül a kérdés, hogy spinneutralizációs kötés felbomlásával járó reakciók átmeneti állapotában a rendszer nem jellemezhető egy domináns determinánssal, ilyenkor az SRMRCC módszer hibája vélhetően nagyobb kell legyen. A 2.2 ábrán, ahol a víz szimmetrikus disszociációja szerepel a legnagyobb „hiba” épp az R_e értéknél mutatkozik. Hogyan indokolható mindez?

Általánosságban felvetődő kérdés, hogy miért az adott kémiai rendszereket választotta teszt-rendszernek az általa kifejlesztett módszerek vizsgálatára? Noha nyilvánvaló, hogy az alkalmazott módszerek óriási számításigénye jelentősen redukálja a vizsgálható kémiai rendszerek számát, kérdezem, hogy véleménye szerint várható-e más típusú kémiai rendszerek (pl. szélsőséges elektroneloszlás) esetén, hogy az alkalmazott módszerek teljesítőképességéről a leírt kép számottevően módosuljon?

Összefoglalva megállapítom, hogy Kállay Mihály az MTA doktora cím elnyerésére benyújtott dolgozata messzemenően megmutatja a pályázó önálló, s a szakterületen világszínvonalon is élenjáró tevékenységét. A nyilvános vita kitűzését éz MTA doktora fokozat odaítélését minden kétkedés és fenntartás nélkül javaslom, a mű elfogadását javaslom. A jelölt hét tézispontját változtatás teljes mértékben elfogadom.



Nyulászi László
az MTA doktora

